



TITLE:

<大学の研究・動向>近接場光学顕微鏡の開発：光材料物性解明のためのツール開拓を目指して

AUTHOR(S):

川上, 養一; 船戸, 充; 石井, 良太

CITATION:

川上, 養一 ...[et al]. <大学の研究・動向>近接場光学顕微鏡の開発：光材料物性解明のためのツール開拓を目指して. Cue 2018, 40: 3-10

ISSUE DATE:

2018-09

URL:

<https://doi.org/10.14989/235647>

RIGHT:

大学の研究・動向

近接場光学顕微鏡の開発： 光材料物性解明のためのツール開拓を目指して

工学研究科 電子工学専攻 量子機能工学講座 光材料物性工学分野

教授 川 上 養 一
准教授 船 戸 充
助教 石 井 良 太

1. はじめに

2014年のノーベル物理学賞が日本発の「高輝度で省電力の白色光源を可能にした青色発光ダイオード (light emitting diode, LED) の発明」に関する成果に対して、赤崎勇、天野浩、中村修二の各教授へ授与されたことは記憶に新しいですが[1]、光材料物性工学分野に関する未踏の領域が多く残されています。当研究室では、光材料開発や光物性解明を通じて、新しい光デバイスや光応用への展開を推進しています。例えば、新規分光評価技術の確立が新しい光現象の理解や発見に繋がることから、各研究テーマを有機的に結びつけることが重要であると考えており、研究室内で密接に連携を取り合って研究を進めています。

具体的な光デバイスとしては、窒化物半導体 (AlN、GaN、InN からなる物質群) に代表されるワイドバンドギャップ半導体ナノ構造における発光遷移過程の制御を通じて、任意の波長において効率100%で発光する究極の光源 (テイラーメイド光源) の開発を目指しています。可視域では、新たに見出した三次元 InGa₂N 量子井戸での多波長発光を実証し、それを利用したパステルカラーや白色 LED の作製にも成功しています。また、波長 200 nm~350 nm 域の紫外固体光源として、独自の結晶成長技術による AlGa₂N の特性の飛躍的向上とその発光機構の解明を進めています。

ワイドギャップ半導体では、注入された電子と正孔がクーロン力によって結びついた励起子が室温においても安定に形成します。励起子は、再結合する際に光を発する場合と熱を発する場合があります、前者の確率を極限まで高めることが応用上重要です。私たちは、その確率を支配する物性を理解することなく、それを制御できるはずはないとの信念から、物理機構解明と新現象探索に取り組んでいます。

当研究室では、2000年代初頭から、近接場光学顕微鏡 (scanning near-field optical microscopy, SNOM) を基礎光物性評価のための重要なツールとして位置付けて装置開発に取り組み、10 nm の空間分解能と 10 ps の時間分解能を実現しました。その結果、InGa₂N 量子井戸での発光・非発光再結合のダイナミクスが手に取るように分かるようになりました。さらに、物質中で励起子やプラズモンが伝播する様子を、複数のプローブを用いて可視化できる装置 (二探針 SNOM) の開発にも成功しています。本稿では、研究室における活動のうち SNOM 装置の開発とそれを用いた光物性評価について紹介します。

2. 顕微分光技術

光は波であるためにレンズを用いたとしても無限に小さく集光することはできません。これは、光の回折現象によって波長程度の円盤に滲んでしまうためで、遠視野光の回折限界と呼ばれています。この

物理限界への挑戦による成果として、2014 年のノーベル化学賞は、「超解像蛍光顕微鏡の開発」に対して、米国のベツィグ (Eric Betzig)、モーナー (William E. Moerner)、ドイツのヘル (Stephan W. Hell) の 3 氏に贈られています [2]。これらの詳細な物理機構は解説記事に譲りますが、ベツィグとモーナーによる手法は、光活性化局在顕微鏡法 (photo-activation and localization microscopy, PALM)、ヘルによる手法は、誘導放出抑制顕微鏡法 (stimulated emission depletion, STED) と呼ばれるもので、細胞などのバイオ観察に革新をもたらしました。

これに対して、上記とは別の手法として、近接場光学 (near-field optics) の利用が半導体ナノ構造の顕微分光装置として大きな注目を集めています。この歴史を遡ると、1928 年には、シンジ (Edward Hutchinson Synge) によって光の波長以下の微小開口付近には、近接場光と呼ばれる光が局在し、そのトンネル効果を利用した高い空間分解能の顕微鏡について可能性が言及されていました [3]。しかしながら、当時は技術的な課題が大きかったため、長らく机上論のままでした。それに対して、ポール (Dieter Pohl) らによって回折限界を超える SNOM の原型が開発されたのが 1984 年 [4]、この手法を用いて GaAs/AlGaAs 量子井戸の蛍光を取得するのに成功 (前述のベツィグらによる成果) したのが 1992 年のことです [5]。さらに、SNOM が高空間分解能の分光ツールとして確立したのは、1995 年頃に大津らによって高い光スループットを持つ光ファイバプローブを再現性良く化学エッチング加工する技術が開発されたことに端を発しており [6]、その後、齋木・大津らによって半導体ナノ構造のフォトルミネッセンス (photoluminescence: PL) マッピングが行われるなど [7]、SNOM 分光技術とそれを用いた研究は大きな発展を遂げています。当研究室では、2000 年代初頭から、SNOM を用いて GaN 系半導体の発光機構解明に取り組んできました。本稿では、いくつかの例を解説したいと思います。

3. マルチモード SNOM

SNOM の基本装置構成の一例を図 1 に示します。走査型電子顕微鏡像に示すように、ファイバプローブ先端のコア部分は、化学エッチングにより先鋭化されています。概略図に示したように、この部分は遮光用に金属でコーティングされており、先端の部分にだけ、波長より小さな開口が設けられています。図 1 に示した装置構成の場合は、この開口部分を介してサンプルを光励起し、かつ、サンプルからの発光を検出することになります。本研究室の初期の成果例 [8,9] として、青色発光 InGa_N 量子井戸を開口径 30 nm の SNOM で測定した発光強度マッピング像を図 2 (a) に示します。

ここでは、モニターエネルギーを変えて同一領域をマッピングしています。いずれの像でも、数十 nm 程度の発光強度の強い領域が観測されます。図 2 (b) のマクロ測定に示すように、空間分解能が 100 μm 程度の通常の測定では、ブロードな発光スペクトルが観測されます。それに対して、SNOM 測定では、スペクトルがいくつかのシャープな発光線に分離しており、観測場所を変えると異なるスペクトルが観測されます。このことは、InGa_N 量子井戸面内では In 組成の揺らぎによって量子ドット的なポテンシャルの局在中心が形成されていることを示しています。

本研究室では、さらにこの基本の装置構成に工夫を加えることにより、サンプル中の励起子の挙動が可視化できることを提案・実証しています。図 3 (a) は図 1 と同じ構成でイルミネーション・コレクション (I-C) モードと称します。この場合、プローブ開口直下の発光を取得できるため、開口径に依存し

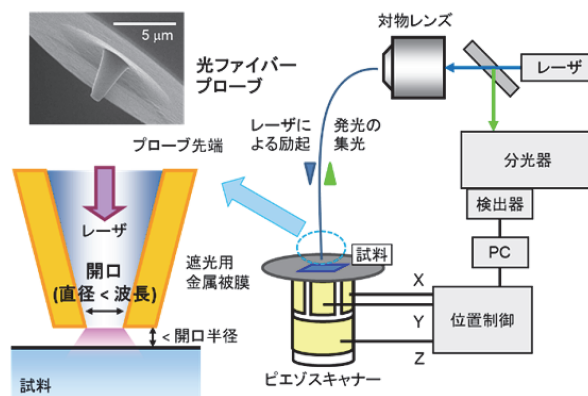


図 1: SNOM の代表的な装置構成。

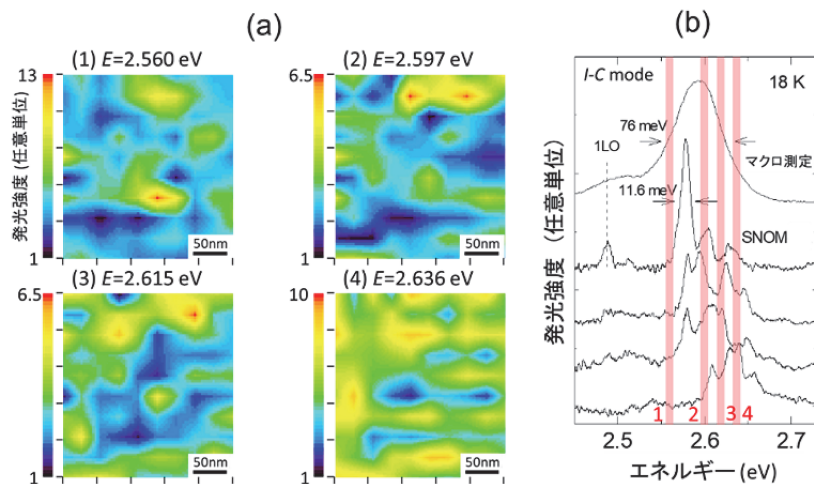


図2：(a) SNOMで測定した青色発光 InGaN からの発光強度マッピング。(b) の図中に示した4つの異なるエネルギーで計測した。(b) マクロ測定とSNOM測定での光励起発光スペクトルの比較。

た高い空間分解能でポテンシャルエネルギーを定量することができますが、一方で、得られた信号が弱い時、非輻射再結合したのか、それとも開口外の領域に励起子が移動したのか、区別することが原理的に不可能となります。図3(b)は、ファイバースコープを介して励起し、通常の光学レンズで集光するイルミネーション (I) モードです。励起子の移動がファイバースコープの開口径よりも大きい場合には、空間分解能はその移動の程度で決まりますが、光学レンズによって開口よりも十分広い範囲における発光を集光しているため、開口外に移動したとしても、輻射再結合しさえすれば、それは信号として検出されることになります。つまり、移動過程後の輻射・非輻射過程の別を区別することができる配置といえます。したがって、I-CモードとIモードを比較すれば、局所的なポテンシャルの揺らぎの中で、励起子がいかに移動し再結合するのかという知見が得られることになります。図3(c)に示したのは、光学レンズなどで巨視的に励起し、光ファイバースコープで集光するコレクション (C) モードであり、実際のデバイス動作時の様子を最もよく再現する測定モードとなっています。これらのモードで、さらに、励起光源として短パルスレーザと組み合わせれば、移動の時定数も含めてダイナミクスを時空間で分解して評価することが可能となります。

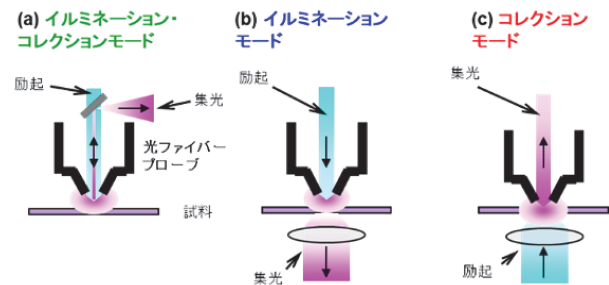


図3：マルチモードSNOMの光学配置。(a) イルミネーション・コレクション (I-C) モード、(b) イルミネーション (I) モード、(c) コレクション (C) モード。

このような多様な光学配置を駆使して励起子再結合ダイナミクスをとらえる手法をマルチモードSNOMと呼び、それにより、InGaN中の輻射・非輻射過程の空間分解 [10]、貫通転位と発光特性の相関の解明（驚くべきことに、青色発光素子では発光特性が貫通転位に影響を受けない） [11]、励起の増強による非輻射過程の活性化 [12,13] などの評価を報告してきました。

励起の増強による非輻射過程の活性化は、LEDにおいて高電流注入時に効率が低下する現象（“効率 Droop” 現象と呼ばれます）に強く関連しています。この特性はLEDのハイパワー用途にとって不都合であるため、そのメカニズムの解明が期待されています。本研究室では、マルチモードSNOMにより、その原因を探っています。図4と図5は、緑色（ ~ 525 nm）発光するInGaN量子井戸での測定結果の例です。サンプルは、サファイア（0001）基板上に有機金属気相成長法で作製した、GaN/InGaN単一量子井戸発光層（3 nm）/GaNキャップ（5 nm）であり、波長400 nmのレーザによって励起すること

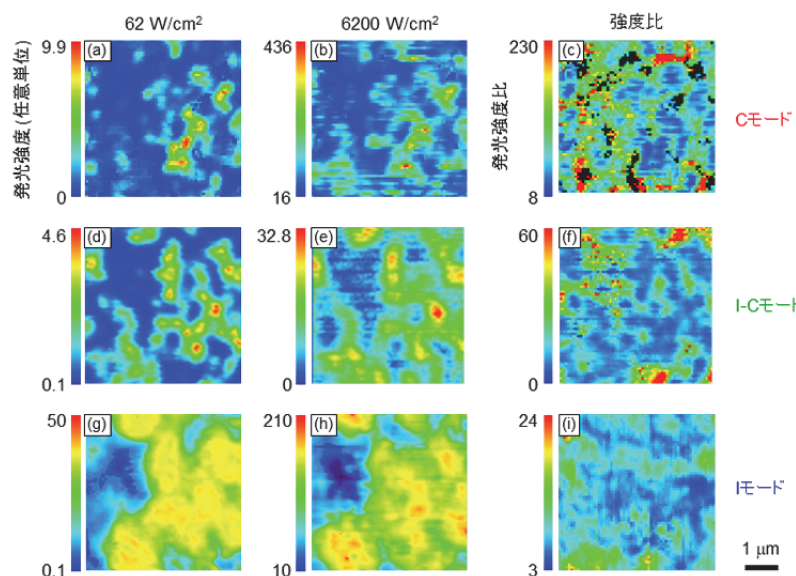


図4：マルチモードSNOMによる緑色発光InGaN量子井戸の室温発光強度マッピング。Cモード [(a), (b), (c)], I-Cモード [(d), (e), (f)] およびIモード [(g), (h), (i)] を比較した。(a), (d), (g) は励起パワー密度 62 W/cm^2 , (b), (e), (h) は 6200 W/cm^2 のときのマッピングであり, (c), (f), (i) はそれらの強度比を示している [例えば, (c) は (b)/(a) により得た]。測定範囲は $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ 。

により発光を得ています。図4にI-C、I、Cの各モードでの発光強度マッピング像の光励起強度依存性を示しており、各測定モードでは強度分布が異なること、また光励起強度によって強度分布の特徴が変化することが見て取れます。この変化を抽出するために、図5に各モードで測定した時の発光強度の平均値の光励起強度依存性を示しています。どの測定モードにおいても強励起で発光強度が飽和傾向を示しており、発光効率が低下していることがわかります。各モード間の違いを詳細に観察すると、CモードよりもI-CおよびIモードで発光強度の飽和が顕著となっています。これは、励起領域の小さなI-CやIモードにおいて、励起子の移動がより顕著に観察されたと解釈することができます。別の言い方をすれば、励起子が移動した後に非輻射再結合することが、効率 Droop の要因であることを示唆しています。さらに、I-CモードとIモードを比較すると、I-Cモードの方で飽和傾向が顕著ですが、これは励起子がプローブ開口外に移動した結果であると考えられ、やはり、効率 Droop に対して、励起子の移動（とその後の非輻射再結合）が強い影響をもっていることを示しています。このように、緑色発光量子井戸では励起子が移動して非輻射再結合することが観察されますが、一方で、青色発光LEDではこの現象は観察されず、発光色（つまりIn組成）によって、効率 Droop の機構が異なることもわかってきました。LEDの効率改善に寄与する結果だと考えています。

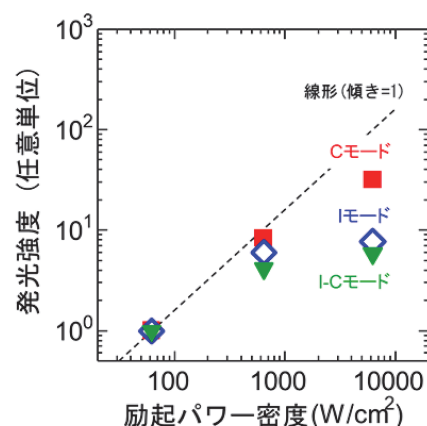


図5：緑色発光InGaN量子井戸構造における発光強度の励起密度依存性。マルチモードSNOMで評価した結果を比較した。

4. 二探針SNOM

前節のマルチモードSNOMでは励起子の移動の有無は判別できますが、ある点で励起された励起子が、どのような経路を経て移動し再結合するのかを評価することは困難です。実際の試料では、図6に模式的に示したように、輻射および非輻射再結合中心がポテンシャル揺らぎの中で分布しており、励起子が完全に等方的に移動することの方がむしろまれであると考えられます。究極的には、多数の近接場プローブを用意し、あるプローブで励起された励起子の移動の場所依存性を同時に計測すべきですが、

現在の技術ではその実現は難しく、まずは2本のプローブにより、励起と検出を別々に行う二探針 SNOM を構築しました。図7 (a) に2本のファイバークプローブをサンプル上に設置した写真を示します。プローブを傾ける角度は、有限差分時間領域法 (FDTD) による電磁界シミュレーションで最も効率よく光励起と検出ができるよう最適化を図りました。また、プローブの動作としては、励起プローブの周りを検出プローブでスキャンすることにより、励起子の動きをマッピングするのですが、技術的な困難さは、2本のプローブと試料の3体間の距離をナノメートルスケールで制御することでした。本研究室では、図7 (b) に示したように、2つの周波数信号によりプローブ間およびプローブ-試料間の距離を独立して検出・制御することにより、その問題をクリアしました [14,15]。開発した二探針 SNOM を用いて、表面プラズモンポラリトンの伝搬 [16] や InGaN 量子井戸における励起子の伝搬 [17] の可視化に成功しました。

InGaN 量子井戸における測定例を図8に示します。図8 (a) が実験結果で、点 A において光励起し、

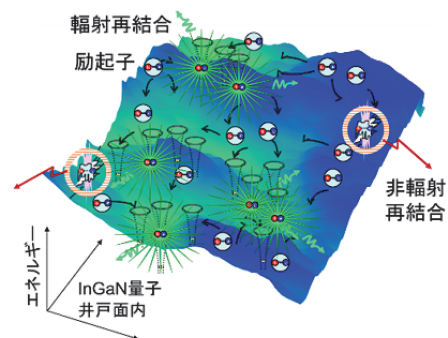


図6：I-C モード SNOM の測定結果から再現したポテンシャル揺らぎと輻射・非輻射中心の分布。

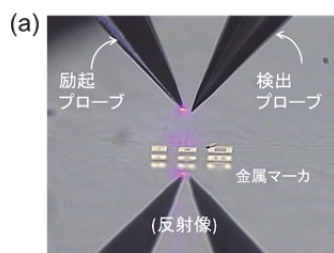


図7：(a) 2本のプローブをサンプル上部に設置した様子。(b) 位置制御のためにプローブに与える振動の方向と周波数。

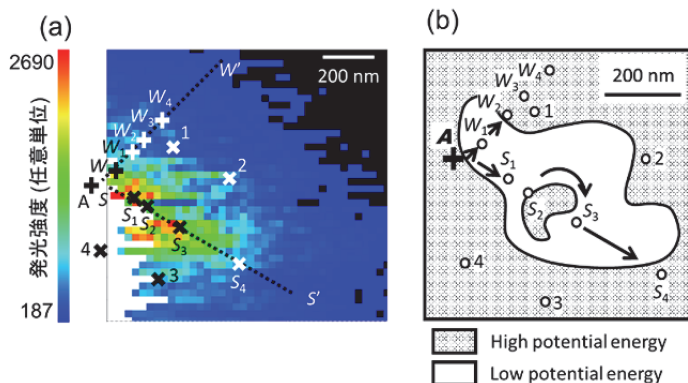
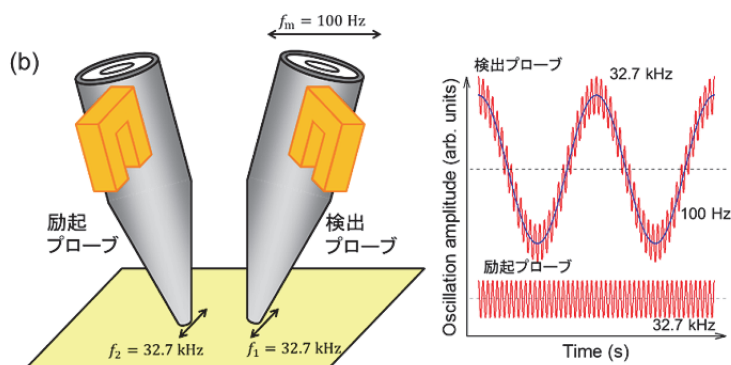


図8：(a) 二探針 SNOM で測定した InGaN 量子井戸からの発光の空間分布。(b) I-C モード SNOM の測定結果と合わせて可視化したポテンシャル揺らぎと励起子の移動の様子。

その周りを検出プローブでスキャンし、発光強度のマップとしたものです。発光の強い領域が図の右下に向かって非対称に広がっていることがわかります。各測定点では二探針 SNOM に加えて、I-C モード SNOM でもスペクトルを取得しており、各点でのポテンシャルの分布情報も得ています。特に図 8 (a) 中の黒点線 W-W' および S-S' 上でそれを解析したところ、W-W' 上の場合、励起点近傍の W1 では、2.35 eV 程度の発光ピークを持つのに対し、それ以外の W2 から W4 では、2.40~2.45 eV と W1 よりも高エネルギー側にシフトすることがわかりました。このことから、発光強度が減少した原因は、ポテンシャルバリアにより移動を妨げられた励起子が、励起源近傍に多く存在したためであると考えられます。一方、S-S' 上の場合、発光強度が減少する S2 や S4 では、2つの発光ピークを持つスペクトル形状であり、発光強度が一定あるいは増加する S1 や S3 では、低エネルギー側の発光ピークのためのスペクトル形状であることがわかりました。S2 や S4 のように高エネルギー側に発光ピークを持つ領域で発光強度が減少した原因は、W-W' 上と同様に、励起子の流入が妨げられて実質的な励起子数が減少したためであると考えられます。一方、S1 や S3 のように低エネルギー側の発光ピークのための領域には、励起子が流入することができることから、励起子の移動は S2 のような領域で堰き止められるものの、その周囲の低ポテンシャルエネルギー領域を迂回することで、さらに遠くへ移動することが可能となったと解釈することができます。このような解析をマップ全体に展開することにより、図 8 (b) に示したようなポテンシャル分布とそこでの励起子の移動の様子を可視化することに成功しました。

5. 今後の展開 — 深紫外 SNOM の開発

ここまでは、可視域で発光する InGa_N 量子井戸構造の評価に SNOM を利用した例を紹介しました。これに対して、最近、AlGa_N を用いた波長 200 nm~350 nm の紫外域での固体光源の開発が活況です。現行の代表的な紫外光源として Hg ランプがありますが、2017 年度に発効した「水銀に関する水俣条約」では、Hg を用いた製品の製造が将来的には制限される方向性が明示されています。これの代替光源の実現への期待の表れです。本研究室でも、AlGa_N 系発光構造の開発は進めており、同時に SNOM を深紫外域に拡張することも検討しています。深紫外域での紫外分光は、AlGa_N やダイヤモンドなど超ワイドギャップ半導体の光物性解明のみならず、がん細胞の検査などバイオ応用で開発が期待されています。図 9 は、これまでの窒化物半導体分光計測の発光波長と分解能の関係を示したものです。図に示

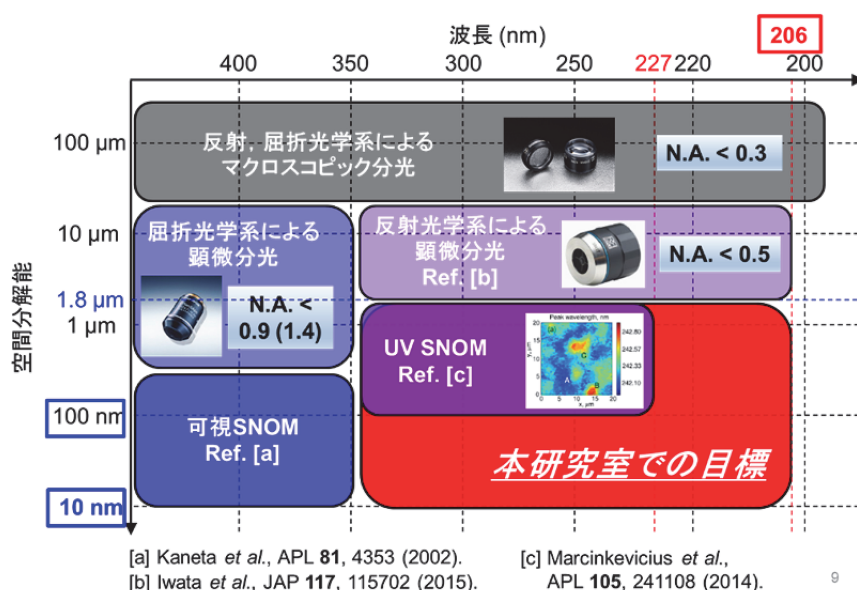


図 9：空間分解能と対象とする波長の関係。

した通り、波長 200 nm 程度、空間分解能 10 nm がターゲットです。紫外域では光学部品の開発そのものが可視域に比べて遅れており、装置開発自体が重要な研究課題となっています。非線形波長変換による深紫外レーザ装置の構築、深紫外域で色収差補正したレンズや高スループットの光ファイバープローブ開発など、ここ数年間、精力的な開発に取り組んでおり、近い将来での展開を期待しています。

6. おわりに

本稿では、本研究室における SNOM の開発動向とそれを用いた光物性評価を紹介しました。SNOM は、半導体ナノ構造やプラズモニクスのみならず、種々のナノフォトニクス構造の動作評価や生体細胞のシグナル伝達など、種々の光学現象を観察・測定するためのツールとして有用であり、今後もその開発と応用を進めて行きたいと考えています。

参考文献

- [1] 川上養一, “ノーベル物理学賞：日本発の青色 LED の成果”, パリティ, **12**, 29 (2014).
- [2] 岡田康志, “ノーベル化学賞：超解像蛍光顕微鏡の開発”, パリティ, **12**, 37 (2014).
- [3] E. Synge, “A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region”, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **6**, 356 (1928).
- [4] D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz, “Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$ ”, Appl. Phys. Lett. **44**, 651 (1984).
- [5] E. Betzig, and J. K. Trautman, “Near-Field Optics: Microscopy, Spectroscopy, and Surface Modification Beyond the Diffraction Limit”, Science **257**, 189 (1992).
- [6] M. Ohtsu, “Progress of high-resolution photon scanning tunneling microscopy due to a nanometric fiber probe”, J. Lightwave Tech. **13**, 1200 (1995).
- [7] T. Saiki, K. Nishi, and M. Ohtsu, “Low temperature near-field photoluminescence spectroscopy of InGaAs single quantum dots”, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 1638 (1998).
- [8] A. Kaneta, K. Okamoto, Y. Kawakami, Sg. Fujita, G. Marutsuki, Y. Narukawa, and T. Mukai, “Spatial and temporal luminescence dynamics in an $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ single quantum well probed by near-field optical microscopy”, Appl. Phys. Lett. **81**, 4353 (2002).
- [9] 金田昭男, “顕微分光法を用いた InGaN 系量子井戸構造の光物性に関する研究”, 京都大学博士 (工学) 論文, (2003).
- [10] A. Kaneta, T. Mutoh, Y. Kawakami, Sg. Fujita, G. Marutsuki, Y. Narukawa, and T. Mukai, “Discrimination of local radiative and nonradiative recombination processes in an InGaN/GaN single-quantum-well structure by a time-resolved multimode scanning near-field optical microscopy”, Appl. Phys. Lett. **83**, 3462 (2003).
- [11] A. Kaneta, M. Funato, and Y. Kawakami, “Nanoscale recombination processes in InGaN/GaN quantum wells emitting violet, blue, and green spectra”, Phys. Rev. B **78**, 125317 (2008).
- [12] Y. Kawakami, A. Kaneta, A. Hashiya, and M. Funato, “Impact of Radiative and Nonradiative Recombination Processes on the Efficiency-Droop Phenomenon in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Single Quantum Wells Studied by Scanning Near-Field Optical Microscopy”, Phys. Rev. Appl. **6**, 044018 (2016).
- [13] 船戸充, 川上養一, “近接場光学顕微鏡による InGaN 可視発光素子の時空間分解分光”, 光学 **45**, 417 (2016).
- [14] A. Kaneta, R. Fujimoto, T. Hashimoto, K. Nishimura, M. Funato, and Y. Kawakami,

- “Instrumentation for dual-probe scanning near-field optical microscopy”, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 083709 (2012).
- [15] 川上養一, 金田昭男, 船戸充, “2 探針近接場分光技術の開発”, *レーザー研究* **43**, 286 (2015).
- [16] R. Fujimoto, A. Kaneta, K. Okamoto, M. Funato, and Y. Kawakami, “Interference of the surface plasmon polaritons with an Ag waveguide probed by dual-probe scanning near-field optical microscopy”, *Appl. Surf. Sci.* **258**, 7372 (2012).
- [17] A. Kaneta, T. Hashimoto, K. Nishimura, M. Funato, and Y. Kawakami, “Visualization of the Local Carrier Dynamics in an InGaN Quantum Well Using Dual-Probe Scanning Near-Field Optical Microscopy”, *Appl. Phys. Exp.* **3**, 102102 (2010).